

液膜法에 의한 濕式磷酸 중의 우라늄(VI) 회수 研究(II)

金光郁 · 柳在亨 · 朴賢洙

한국에너지 연구소

(1985년 8월 19일 접수, 1986년 1월 25일 채택)

A Study on the Recovery of Uranium(VI) from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Surfactant Membrane(II)

Kwang-Wook Kim, Jae-Hyung Yoo and Hyun-Soo Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 19 August 1985; accepted 25 January 1986)

요 약

에멀전형 液膜을 이용하여 습식 인산 중에 함유된 우라늄을 회수할 때 물질전달속도를 묘사할 수 있는 모델을 제시하였다. 우라늄 抽出을 위한 担体로서는 抽出上昇効果 (Synergistic effect)를 나타내는 D_2EHPA 와 $TOPO$ 의 혼합물을 사용하였다. 물질전달속도의 支配因子로는 液膜을 통과하는 우라늄 錯物의 확산속도 뿐만 아니라 유효물질 전달계수로 표시한 우라늄의 역추출속도를 동시에 고려하였다. 그리고 W/O/W 계의 에멀전의 파괴도를 모델에 반영하였다. 결과적으로 본 모델에 의한 추정결과는 실험결과와 비교적 잘 일치하였다.

Abstract—A new model was proposed for mass transport through liquid surfactant membrane in the recovery of uranium from the wet process phosphoric acid. The synergistic combined extractant of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D_2EHPA) plus trioctylphosphine oxide ($TOPO$) was used as a carrier in the W/O/W system. The stripping of uranium, described by using an effective mass transfer coefficient, was considered as a rate controlling step together with the diffusion of uranium complex across the membrane. The breakage of emulsion in the W/O/W system has also been considered in this model.

Consequently, the predicted result by the present model was found to be in fairly good agreement with the experimental result.

1. 서 론

지금까지 에멀전형 液膜法の 물질전달속도를 표시하기 위한 모델이 몇가지 발표되었다. 즉, Ma-tulevicius 등[1]과 Kondo 등[2]이 제시한 모델에서

는 에멀전 液滴을 Hollow sphere (Fig. 1-A) 형태로 생각하여 液膜의 두께를 δ 로 표시하고 여기에서의 확산속도만이 물질전달속도를 지배한다고 하였다. 그리고 液膜의 양쪽 界面에서는 모두 평형 상태를 이룬다고 가정하였다.

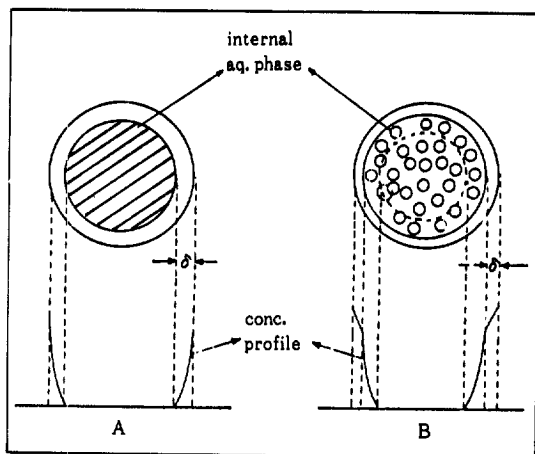


Fig. 1. Schematic diagrams representing the mass transport models.

Kim등[3]이 제시한 모델에서는 에멀전 액滴 내부에 2개의 확산영역을 구분하였다. 즉, 액滴 표면의 얇은 경계층(均一相)인 제1영역과 그 내부의 에멀전상(不均一相)인 제2영역으로 구분하고 제2영역에서는 유효확산계수를 적용하는 한편, 전달물질과 內水相 反應劑간의 반응이 급격히 빠르기 때문에 反應 境界面이 뚜렷이 존재하고 시간이 경과함에 따라 反應 境界面은 점점 액滴 내부로 이동한다는 것이다 (Fig. 1-B).

Ho등[4]도 이와 같은 개념을 바탕으로 Advancing front model을 제시하였으며 에멀전상에서의 확산계수는 Jefferson-Witzell-Sibbett式[5] (不均一相에 대한 확산계수 산출)으로부터 계산한 값을 적용하였다. 그러나 제1영역은 무시할 수 있다고 가정하였다.

Teramoto등[6]은 反應 境界面의 개념을 도입하지 않았지만 전달물질과 內水相 反應劑간의 반응을 급격히 빠른 可逆反應으로 생각하여 평형상태를 이룬다고 가정하였다.

이와 같은 모델들은 모두 內水相 界面에서 반응속도가 급격히 빠르므로 평형상태로 존재한다는 가정을 도입한 것이다. 그러나 전달물질과 內水相 反應劑 사이의 반응이 항상 급격히 빠른 것은 아니며 반응속도가 느린 경우에는 역추출 속도가 늦기 때문에 결과적으로 물질전달속도가 감소된다.

따라서 본 연구에서는 전달물질과 內水相 反應劑

(Internal reagent) 사이의 반응이 느린 경우에도 적용할 수 있는, 즉, 더욱 일반적으로 사용할 수 있는 모델을 설정하였다. 內水相 界面에서의 역추출 속도는 有效物質傳達係數를 사용하여 표시하였으며 有效物質傳達係數는 모델의 數值模寫에 의한 Curve fitting 방법으로 부터 구하였다. 본 모델의 또 한가지 특징은 에멀전의 파괴도를 고려한 것이다. W/O/W系에서 에멀전상은 교반 도중 조금씩 파괴되어 內水相 (Internal aqueous phase)이 外水相 (External aqueous phase)으로 漏出되므로 內水相에 축적된 양의 손실을 초래하기 때문이다.

2. 物質傳達 機構

U(VI) in H_3PO_4 (外水相) - D_2 EHPA/TOPO (液膜) - Fe(II) in H_3PO_4 (內水相)系에서 우라늄의 이동은 다음과 같은 5 단계에 의해서 이루어진다 (Fig. 2).

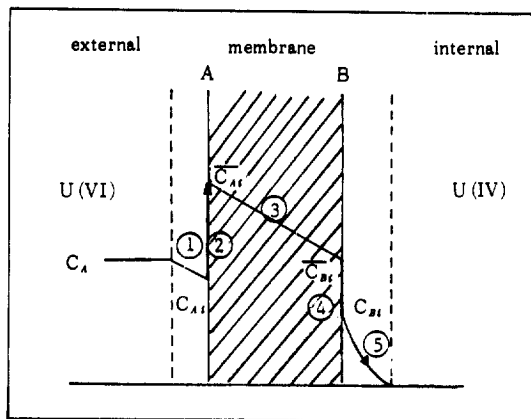
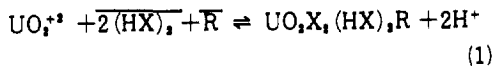


Fig. 2. Schematic description of U(VI) transport through a liquid membrane.

- ① 에멀전 액膜 주위의 外水相 경계층에서 U(VI)의 확산
- ② U(VI)와 担体 (D_2 EHPA/TOPO)와의 결합에 의한 錯物 형성
- ③ 액膜을 통한 錯物의 확산
- ④ 內水相 界面에서 分配
- ⑤ 內水相에서 U(VI)의 확산과 환원반응

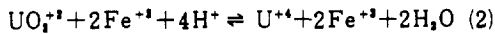
錯物 형성은 다음과 같은 반응식으로 표시할 수 있으며



단, $HX = D, EHPA$

$R = TOPO$

D, EHPA와 TOPO의 혼합물을 担體로 사용하므로써 추출상승효과(synergistic effect)를 얻을 수 있다. 한편 逆抽出은 (1)의 逆反應과 다음과 같은 U(VI)의 환원반응에 의하여 이루어진다.



그러나 이러한 역추출 반응속도, 환원반응 속도와 확산속도 각각에 대한 정확한 정보를 알 수 없으므로 Enhancement factor의 개념을 도입하여 이러한 과정을 합하여 하나의 물질전달 과정으로 묘사하였다. 즉 역추출시의 물질전달을 유효물질 전달계수와 농도차(driving force)의 적으로 묘사하였다. 우라늄(VI)의 물질이동 관점에서 보면 농도차는 역추출시 계면에서의 우라늄(VI) 착물의 농도로 표현될 수 있어 우라늄 이동은 다음과 같이 묘사된다.

$$J = \frac{kEC_M}{m'} = K C_M \quad (3)$$

여기서 k는 환원제가 존재하지 않을 때의 물질전달계수이며 E는 內水相에 환원제를 첨가했을 때의 Enhancement factor이며 C_M 은 內水相과 접하고 있는 有機相(液膜)의 우라늄 착물의 농도, m' 은 우라늄의 分配係數를 나타낸다. 또 (3)식에서 kE/m' 를 K로 표시하였으며 이를 有效物質傳達係數라고 명명하였다.

3. 수학적 모델

3-1. 가정

W/O/W 계에 있어서 에멀전 液滴의 여러가지 성질과 物質傳達 機構를 근거로 다음과 같은 가정을 세우고 이 가정에 의하여 物質傳達 모델을 설정하였다.

① W/O 液滴은 그 내부에 1~10 μ 직경의 小液

滴(內水相)이 조밀하게 분산되어 있고 水溶液相 - 有機相의 界面에 界面活性劑가 밀집되어 있으며 液膜을 구성하는 유동파라핀의 점도가 크기 때문에 液滴 내부의 Inter-circulation은 없다고 가정한다.

② 교반에 의하여 液滴은 外水相 내에서 끊임없이 운동하고 있기 때문에 外水相 境界층의 존재는 무시한다.

③ 液滴 표면에서 우라늄의 錯物 형성은 內水相에서 우라늄(VI)의 환원반응보다 훨씬 빠르므로 평형상태에 있다고 가정한다.

④ 液滴 표면에 밀집된 계면활성제(界面活性劑)로 인하여 界面張力이 낮기 때문에 液滴의 合体 현상이 크게 줄어든다. 따라서 液滴의 合体와 再分散은 없다고 가정한다.

⑤ 液滴은 완전 球形이며 그 크기가 均一하다고 가정한다.

3-2. 수식 전개

外水相의 우라늄 농도 변화는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$-V_A \frac{dC_A}{dt} = n[4\pi R^2 D_M \frac{\partial C_M}{\partial r}|_{r=R}] - n\upsilon [\frac{4}{3}\pi R^3 \phi \bar{C}_i] \quad (4)$$

이 식에서 우변의 두번째 항은 에멀전의 파괴에 의해서 小液滴(內水相)속의 우라늄이 外水相으로 漏出되는 속도를 나타낸다. 그리고 n은 평균 직경을 갖는 에멀전 液滴의 갯수, \bar{C}_i 는 內水相의 우라늄 농도(小液滴에 축적된 우라늄의 평균농도), υ 는 단위 시간당 에멀전의 파괴율을 나타낸다. n와 C_i 는 다음과 같이 표시할 수 있으므로

$$n = \frac{V_e}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (5)$$

$$\bar{C}_i = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_i r^2 dr \quad (6)$$

(5), (6)식을 (4)식에 대입하면

$$-V_A \frac{dC_A}{dt} = \frac{3V_e D_M}{R} \frac{\partial C_M}{\partial r}|_{r=R} - \frac{3\upsilon V_e \phi}{R^3} \int_0^R C_i r^2 dr \quad (7)$$

한편, 에멀전 液滴 내부(液膜)의 우라늄 錯物의 농도 분포는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = \frac{D_M}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_M}{\partial r} \right) - \frac{Ka}{1-\phi} C_M \quad (8)$$

$$\text{I. C. } t=0 \quad C_M(o, r) = 0$$

$$\text{B. C. } r=R \quad C_M(t, R) = mC_A$$

$$r=0 \quad \frac{\partial C_M}{\partial r} = 0$$

여기서 a 는 단위체적당 小液滴의 표면적을 나타내며 이것은 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$a = \frac{3\phi}{\mu} \quad (9)$$

만약 內水相에 함유된 환원제 Fe(II) 가 전부 소모되어 더 이상 환원력이 없는 경우에는 (8)식 우변의 두번째 항이 소멸된다.

小液滴 내에 우라늄이 축적되는 속도는 환원제가 소모되는 속도와 당량관계를 이루며 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{Ka}{\phi} C_M \quad (10)$$

그러므로 한 개의 小液滴 내에서 환원제가 완전히 소모되는데 걸리는 시간을 τ 라고 하면 (10)식의 적분에 의하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\int_0^\tau C_M dt = \frac{\phi}{bKa} C_{Bo} \quad (11)$$

즉, 液滴 내의 한 고정 위치에서 C_M 은 시간의 함수이며 C_M 의 시간에 대한 적분치가 일정한 값, $C_{Bo} \phi / bKa$ 에 도달하는 시간이 곧 τ 이다.

한편, 우라늄의 축적량 C_i 는 다음과 같이 표시되므로

$$C_i(t) = \frac{Ka}{\phi} \int_0^t C_M dt \quad (12)$$

이것을 (7)식에 대입하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{3V_e}{RV_A} \left[D_M \left(\frac{\partial C_M}{\partial r} \right)_{r=R} \right. \\ &\quad \left. - \frac{vKa}{R^2} \int_0^R \left(\int_0^t C_M dt \right) r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{I. C. } t=0, \quad C_A = C_{Ao}$$

$$C_M = 0$$

4. 数值模寫

(8)식과 (13)식을 각각의 초기 및 경계조건에 따라 数值解法(Crank-Nicolson법)으로 풀어 外水相의 우라늄 농도와 液膜 및 小液滴에 축적된 우라늄 농도를 구하였다. (13)식에서 v 의 값은 실험치를 사용하였다. 즉, 內水相의 Fe(II) 가 外水相으로 漏出된 양을 시간에 따라 측정하여 v 의 값을 결정하였다[8]. 그리고 液滴의 크기는 확대사진을 찍어 측정하였으며 직경분포도로부터 Sauter의 평균직경을 구하였다. 우라늄 錯物의 확산계수는 Wilke-Chang식[5]을 적용하여 계산하였다.

数值模寫 결과 에멀전 液滴 내부의 液膜相과 內水相의 우라늄 농도분포 형태는 Fig. 3에 보는 바와 같다. 內水相 界面의 有効物質傳達係數와 단위체적당 界面積의 積인 Ka 의 값은 数值模寫 결과와 실험결과를 Curve fitting하여 결정하였다(Fig. 4). 그림에서 점선으로 표시한 것은 Advancing front model[4]을 적용했을 때의 결과이다. 이 경우는 물질전달속도가 확산속도만의 지배를 받기 때문에 실험치보다 훨씬 더 큰 결과를 나타내고 있음을 알

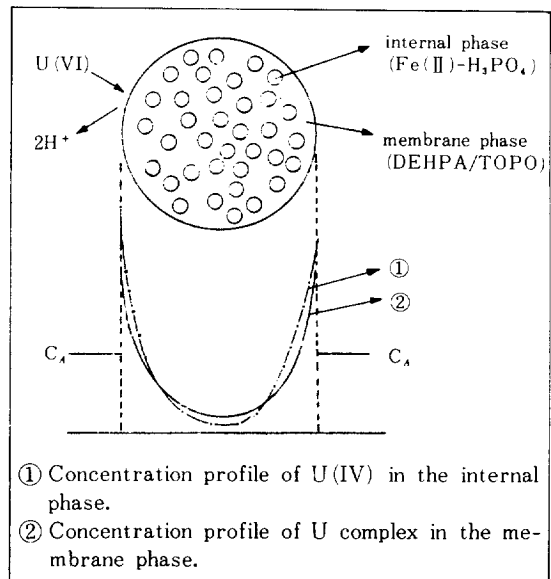


Fig. 3. Schematic diagram of an emulsion drop and an example of the concentration profiles of U(IV) and U complex within the drop.

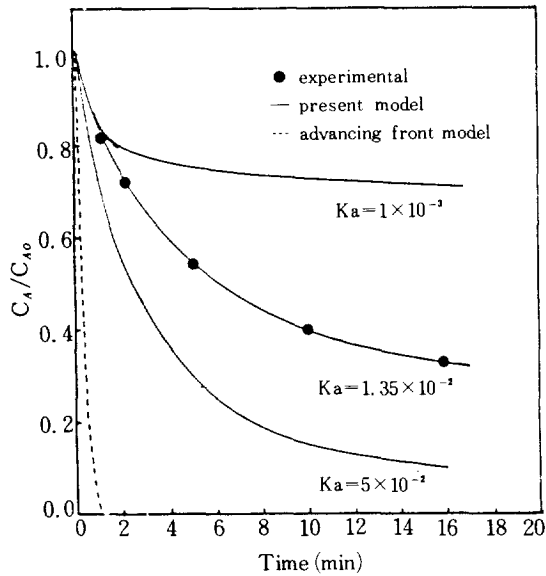


Fig. 4. Comparison of the experimental and predicted results for the extraction rate with K_a .

수 있다.

이때 이용한 실험결과는 K. W. Kim 등 [8]이 ICP-Emission Spectroscopy를 사용하여 우라늄(VI)의 전달현상과 액막의 안정성 관계를 동시에 얻은 실험값이다. 이 문헌에서 담체로 사용된 D_2EHPA 와 TOPO의 농도는 각각 0.4M과 0.1M이고 우라늄(VI)을 갖는 외부 수용상은 5M H_3PO_4 이며 에멀전 액적내의 소액적의 내부 수용상은 삼투압에 의한 에멀전 액적의 크기 변화가 일어나지 않게 하기 위해 환원제인 $Fe(II)$ 15g/l를 갖는 5M H_3PO_4 로 하였다. 이때 외부 수용상에는 액적과괴로 누출된 우라늄(IV)의 산화를 위해 $NaClO_3$ 2g/l가 미리 첨가되어 있다. 그밖에 본 연구에서 선택한 문헌상[8]의 실험변수는 다음과 같다.

실험조건	$W/O=1/1$ ($\phi=0.5$)
	$V_e/V_A=1/3$
	Viscosity of liquid paraffine=10cp
	Surfactant=span 80;5wt%
	Agitation speed=210 rpm
v	System temp. =60°C
	$9.1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
	$1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$
	$1.4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$
K_a	

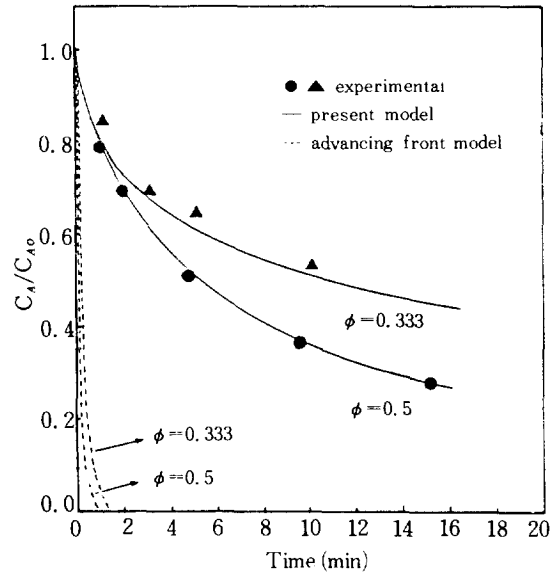


Fig. 5. Comparison of the experimental and predicted results for the extraction rate: $V_e/V_A=1/3$, $v=9.1 \times 10^{-4}(1/\text{sec})$, $m=3.4$

5. 실험결과와 數値模寫 결과

앞서 얻은 매개변수들을 적용하고 실험조건을 약간씩 변화시켜 실험결과와 數値模寫로부터 얻은 추정결과를 비교해 보았다. Fig. 5, Fig. 6은 각각

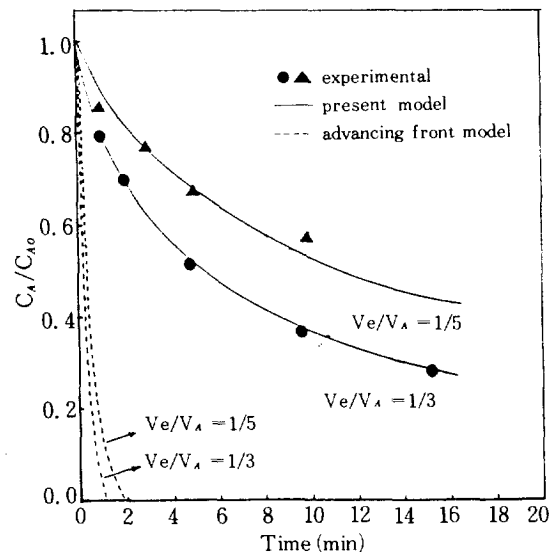


Fig. 6. Comparison of the experimental and predicted results for the extraction rate; $\phi=0.5$, $v=9.1 \times 10^{-4}(1/\text{sec})$, $m=3.4$

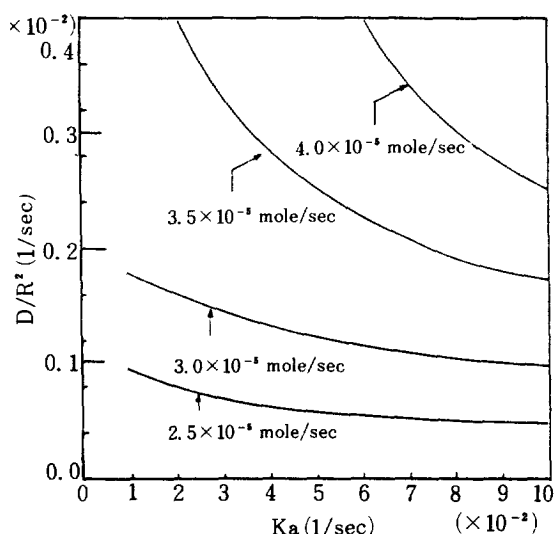


Fig. 7. Contour map of the initial mass transport rate with the parameters of D/R^2 and Ka .

ϕ 의 변화, V_e/V_A 의 변화에 대한 두 결과를 비교해본 것인데 비교적 잘 일치하고 있으며 점선으로 표시한 Advancing front model의 결과와는 상당한 차이가 있음을 나타내고 있다.

Fig. 7은 단위가 같은 두 매개변수 D/R^2 와 Ka 의 변화에 따라 초기 물질전달속도가 같은 점을 연결하여 등고선 형태를 그린 것이다. 이 그림에서

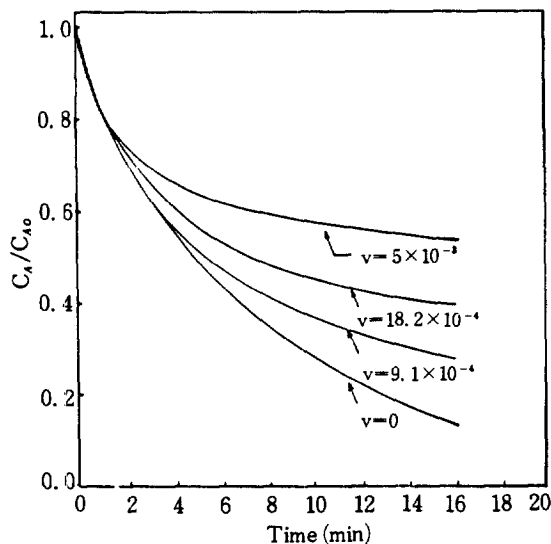


Fig. 8. Predicted result on the extraction rate with the breakage rate of emulsion phase.

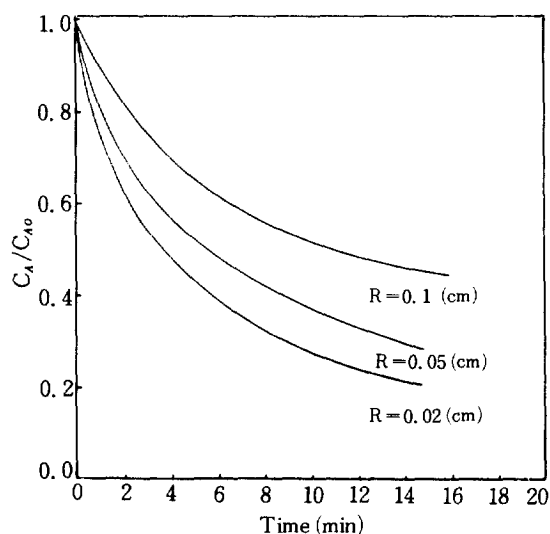


Fig. 9. Predicted result on the extraction rate with the drop size.

보는 바와 같이 D/R^2 과 Ka 는 모두 동시에 물질전달속도에 영향을 미치고 있음을 볼 수 있다. 그리고 D/R^2 의 값이 클수록 內水相 界面에 공급되는 전달물질의 양이 증가하므로 물질전달속도는 Ka 값에 점점 더 민감해지는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 8, 9, 10은 각각 에멀전의 파괴도,

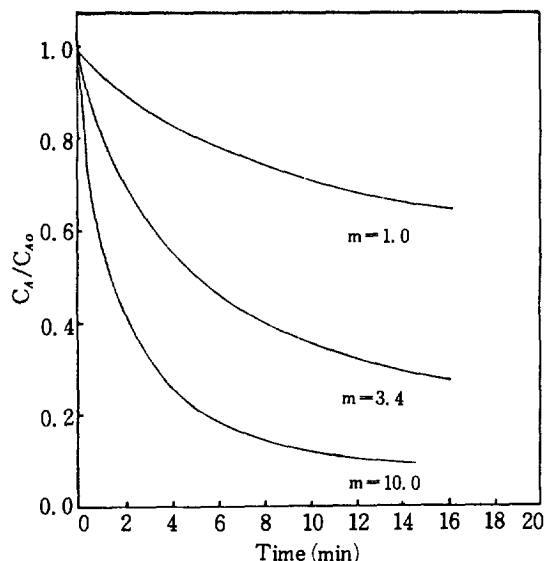


Fig. 10. Predicted result on the extraction rate with the distribution coefficient of uranium at drop surface.

液滴 크기, 우라늄 分配係數의 변화에 따른 數値模寫 결과를 도기한 것이다. 기존 모델에서 처럼 에멀전의 파괴도를 전혀 고려하지 않았을 때의 결과와는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 9에서 液滴의 크기가 작을수록 단위체적당 표면적이 증가하기 때문에 물질전달속도가 크고 Fig. 10에서 分配係數가 클수록 濃度差에 의한 推進力이 증가하므로 물질전달속도가 크게 되는 것은 당연한 결과이다.

6. 결 론

에멀전형 液膜에 의한 물질전달속도를 예측하기 위하여 본 연구에서 제시한 모델은, 液膜을 통과하는 錯物의 확산속도와 內水相 界面에서의 역추출속도를 동시에 지배인자로 고려하였을 뿐만 아니라 에멀전의 파괴도를 반영하였으며 모델의 數値模寫 결과는 실험결과와 잘 일치하였다. 한편, Advancing front model의 결과는 확산속도만을 지배인자로 고려하였기 때문에 실험치와 상당한 차이를 나타내었다.

NOMENCLATURE

a	: surface area per unit volume	(cm ² /cm ³)
b	: stoichiometric coefficient	
C	: concentration	(mol/l)
D	: diffusion coefficient	(cm ² /sec)
J	: mass flux	(mol/cm ² .sec)
K	: effective mass transfer coefficient	(cm/sec)
m	: distribution coefficient at drop surface	
m'	: distribution coefficient at surface of internal droplet	
R	: drop radius	(cm)
r	: radial dimension	(cm)
t	: time	(sec)
V	: volume	(cm ³)

ν	: breakage rate of emulsion phase	(sec ⁻¹)
μ	: mean radius of the internal droplets	(cm)
ϕ	: volume fraction of the internal phase	

Subscripts

A	: external phase
B	: reducing agent
e	: emulsion
i	: internal phase
M	: membrane
o	: initial

REFERENCES

1. Matulevicius, E.S. and Li, N.N. : Separation and purification methods, 5, 73 (1975).
2. Kondo, K., Kita, K., Koida, I., Irie, J., and Naliashio, F. : *J. Chem. Eng. Japan*, 12 (3), 203 (1979).
3. Kim, K.S., Choi, S.J. and Ihm, S.K. : *I & EC Fund*, 22, 167 (1981).
4. Yoo, J.H. Park, H.S., Han, P.S. and Kang, W.K. PACHE'83, Seoul, Korea, vol. 1, 315 (1983).
5. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed. Chap. 12, Clarendon Press, Oxford (1975).
6. Teramoto, M., Takihana, H., Shibutani, M., Yuasa, T., Miyake, Y. and Teranish, H. : *J. Chem. Eng. Japan* 14 (2), 122 (1981).
7. Bock, J., Valint, P.L., Jr., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, 417 (1982).
8. Kim, K.W., Yoo, J.H., Park, H.S. *HWAHAK KONGHAK*, 23 (4), 263 (1985).
9. Hurst, F.J., Crouse, D.J. and Brown, K.B. : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 11 (1), 122 (1972).